

**Bibliographic Information**

**Polyol for preparing polyurethanes.** Keshi, Akizo; Watanabe, Hitoshi; Kodama, Katsuhisa. (Takeda Chemical Industries, Ltd.). Ger. Offen. (1972), 16 pp. CODEN: GWXXBX DE 2110278 19720720 Patent written in German. Priority: JP 70-19551 19700306. CAN 77:115358 AN 1972:515358 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

| <u>Patent No.</u> | <u>Kind</u> | <u>Date</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u> |
|-------------------|-------------|-------------|------------------------|-------------|
| DE 2110278        |             | 19720720    |                        |             |

Priority Application

|               |          |
|---------------|----------|
| JP 1970-19551 | 19700306 |
|---------------|----------|

**Abstract**

Polyurethane foams having improved adhesion are prepd. from N-contg. polyether-polyesters. Thus, a mixt. of 1410 parts benzoguanimine-initiated polypropylene glycol, OH no. 56.9 mg KOH/g, and 420 parts phthalic anhydride is stirred 4 hr at 140.deg. while propylene oxide is passed in to give 2105 parts benzoguanamine-phthalic anhydride-propylene oxide polymer (I) [36485-40-2], acid no. O, OH no. 42.8, pH 9.1. Polyurethane foam prepd. with I 45, polyoxypropylene triol (II) (OH no. 56) 54, and tolylene diisocyanate (III) 49 parts has adhesion to nylon 460 g/2 cm after flame lamination and 210 g/3 cm after dielec. lamination. Corresponding values for foam prepd. from 97 parts II and 5.0 parts III are 230 and 130, resp.

⑤1

Int. Cl.:

C 08 g, 23/24

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

39 b5, 23/24

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2 110 278

⑪

Aktenzeichen: P 21 10 278.3

⑫

Anmeldetag: 4. März 1971

⑬

Offenlegungstag: 20. Juli 1972

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum:

6. März 1970

③3

Land:

Japan

③1

Aktenzeichen:

19551-70

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polyätherpolyesterpolyolen

⑥1

Zusatz zu:

—

⑥2

Ausscheidung aus:

—

⑦1

Anmelder:

Takeda Chemical Industries Ltd., Osaka (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Kreisler, A. v., Dr.-Ing.; Schönwald, K., Dr.-Ing.;  
Meyer, Th., Dr.-Ing.; Fues, J. F., Dr.; Kreisler, A. v., Dipl.-Chem.;  
Keller, C., Dipl.-Chem.; Klöpsch, G., Dr.-Ing.;  
Selting, Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 5000 Köln

⑦2

Als Erfinder benannt:

Keshi, Akizo; Watanabe, Hitoshi; Osaka;  
Kodama, Katsuhisa, Suita, Osaka (Japan)

DT 2110278

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD  
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEK VON KREISLER  
DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH

KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

Köln, den 17.2.1971  
Kl/Ax

Takeda Chemical Industries, Ltd.,  
27, Doshomachi 2-chome, Higashi-ku, Osaka (Japan).

Verfahren zur Herstellung von Polyätherpolyesterpolyolen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen, die für die Herstellung von Polyurethanen geeignet sind.

Es ist bekannt, abgespaltene dünne Schichten von Polyurethan-Schaumstoff auf Unterlagen aus Fasermaterialien, Metallen, Holz, Kunststoffen oder anderen festen Materialien nach dem sog. Flammlaminierverfahren oder nach dem dielektrischen Laminierverfahren ohne Verwendung eines Klebers aufzubringen. Die bisher nach diesem Verfahren hergestellten Verbundstoffe sind jedoch nicht befriedigend, wenn Polyurethan-Schaumstoffe, die aus bekannten Polyätherpolyolen oder Polyesterpolyolen hergestellt worden sind, verwendet werden. Wenn dünne Bahnen aus Polyurethan-Schaumstoffen, die aus bekannten Polyätherpolyolen hergestellt worden sind, nach dem Flammlaminierverfahren oder nach dem dielektrischen Verfahren aufkaschiert werden, ist es unmöglich, eine gute Haftfestigkeit zu erzielen. Die Haftfestigkeit, die unter Verwendung dünner Folien aus Polyurethan-Schaumstoffen erzielt wird, die aus bekannten Polyesterpolyolen hergestellt werden, ist jedoch nicht so gering wie die Haftfestigkeit, die bei den aus Polyätherpoly-

209830/1076

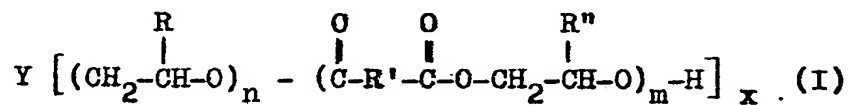
olen hergestellten Polyurethan-Schaumstoffen erreicht wird. Polyurethan-Schaumstoffe, die aus den bekannten Polyesterpolyolen hergestellt werden, unterliegen jedoch sehr leicht der Hydrolyse.

Es wurde ferner vorgeschlagen, die Kaschierbarkeit der Ätherschaumstoffe nach dem Flammlaminierverfahren oder nach dem dielektrischen Verfahren zu verbessern, aber diese Verbesserung wird auf Kosten der mechanischen Eigenschaften wie Härte, Zugfestigkeit, Dehnung, Druckverformungsrest und Beständigkeit gegen Anbrennen erzielt.

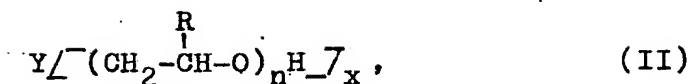
Es wurde weiterhin versucht, Polyesterpolyole und Polyätherpolyole in Mischung für die Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen zu verwenden, jedoch sind diese Polyole praktisch nicht mischbar, und der Schäumprozess bei Polyesterpolyolen ist vom Schäumverfahren bei Polyätherpolyolen sehr verschieden. Auf diese Weise können somit keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden.

Gegenstand der Erfindung sind Polyole, mit denen Polyurethan-Schaumstoffe hergestellt werden können, die ausgezeichnete Kaschierbarkeit nach dem Flammlaminierverfahren und dem dielektrischen Verfahren sowie gute mechanische Eigenschaften aufweisen. Die Erfindung umfaßt ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Polyole.

Gemäß der Erfindung werden Polyesterpolyole der allgemeinen Formel



nach einem Verfahren hergestellt, bei dem man ein Polyätherpolyol der allgemeinen Formel



ein zweibasisches Carbonsäureanhydrid der allgemeinen Formel

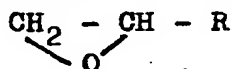


und eine Oxiranverbindung der allgemeinen Formel



umsetzt, wobei in den vorstehenden Formeln n für 5 bis 30, m für 1,2 bis 5,0, Y für einen Rest steht, der durch Entfernung von aktiven Wasserstoffatomen aus einer Ammoniak- oder Aminoverbindung erhalten worden ist, x die Zahl der aktiven Wasserstoffatome in der Ammoniak- oder Aminoverbindung ist, R und R' jeweils für ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest stehen und R'' ein durch Entfernung von COOH-Gruppen aus einer zweibasischen Carbonsäure erhaltener Rest ist.

Für das Verfahren gemäß der Erfindung werden vorzugsweise Polyätherpolyole (II) mit einer Hydroxylzahl von 45 bis 200 mg KOH/g, insbesondere 45 bis 110 mg KOH/g verwendet. Die Polyätherpolyole können in üblicher Weise durch Umsetzung eines Initiators der allgemeinen Formel  $Y(H)_x$  mit einer Oxiranverbindung der allgemeinen Formel



hergestellt werden. In den vorstehenden Formeln haben Y, R, n und x die oben genannten Bedeutungen, während x eine ganze Zahl von 2 oder mehr, vorzugsweise von 2 bis 8 ist. Als Initiatoren der allgemeinen Formel  $Y(H)_x$  werden Ammoniak oder Aminoverbindungen verwendet.

Geeignet als Aminoverbindungen sind beispielsweise Amine mit 2 bis 8 aktiven Wasserstoffatomen. Typische Beispiele solcher Amine sind Aminoalkohole wie Äthanolamin, Diäthanolamin und Triäthanolamin, Amino-1,3,5-triazine, z.B. Meramin, Benzoguanamin, Acetoguanamin und Phthaloguanamin, und andere primäre oder sekundäre Amine, z.B. Äthylendiamin, Diäthylentriamin, o-, m- oder p-Phenylendiamin, 2,4- oder 2,6-Diaminotoluol und 4,4'-Methyldianilin.

Geeignete Oxiranverbindungen, die mit den vorstehend genannten Initiatoren umgesetzt werden, sind beispielsweise Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd, Styroloxyd, Phenylglycidyläther und Allylglycidyläther. n ist eine ganze Zahl von 5 bis 30, vorzugsweise von 7 bis 25. Als Polyätherpolyole der oben genannten allgemeinen Formel werden solche mit einer Hydroxylzahl von etwa 45 bis 200 mg KOH/g, vorzugsweise etwa 45 bis 110 mg KOH/g verwendet.

Als Oxiranverbindungen (IV) können für das Verfahren gemäß der Erfindung ähnliche Verbindungen wie die Oxiranverbindungen, aus denen der Polyätherpolyol hergestellt wird, verwendet werden.

In den zweibasischen Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (III) ist R' ein Rest, der durch Entfernung von zwei COOH-Gruppen aus einer zweibasischen Carbonsäure gebildet worden ist und 1 bis 8 C-Atome enthält. Vorzugsweise ist R' ein Alkylenrest oder Alkenylenrest mit 1 bis 4 C-Atomen, z.B.  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ ,  $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}-$ ,

Phenylen, ein halogensubstituierter Phenylenrest, z.B. Tetrachlorphenylen und Tetrabromphenylen, Tetrahydrophenylen, Endomethylentetrahydrophenylen und Endodichlormethylentetrahydrophenylen. Geeignete zweibasische Carbonsäureanhydride sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 3,6-Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid,

3,6-Endodichlormethylen-tetrachlorphthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Tetrabromphthalsäureanhydrid.

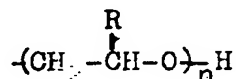
Das Verfahren gemäß der Erfindung kann bei einer Temperatur von etwa 70 bis 200°C, vorzugsweise etwa 100 bis 150°C und bei einem Druck von 0 bis 3,0 atü durchgeführt werden.

Bei der Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung werden vorzugsweise bestimmte Mengen des zweibasischen Säureanhydrids (III) zum Polyätherpolyol (II) gegeben, worauf das Gemisch erhitzt und langsam die Oxiranverbindung (IV) zugesetzt wird. Es ist auch möglich, das zweibasische Säureanhydrid (III) und die Oxiranverbindung (IV) zum Polyätherpolyol (II) während des Verlaufs der Reaktion zu geben, oder die Reaktion kann ausgelöst werden, indem die Verbindungen (II), (III) und (IV) gleichzeitig gemischt werden.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung kann der Initiator der allgemeinen Formel  $Y(H)_x$  zusammen mit anderen üblichen Initiatoren, die kein Stickstoffatom enthalten, verwendet werden. Als Beispiele dieser üblichen Initiatoren seien genannt: Äthylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Hexantriol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose.

Da die Aufgabe der Erfindung die Herstellung von Polyätherpolyesterpolyolen der durch die Formel (I) dargestellten Struktur ist, werden Art und Menge der Ausgangsverbindungen durch das jeweils herzustellende Polyesterpolyol bestimmt.

Das zweibasische Carbonsäureanhydrid (III) wird theoretisch in einer Menge von etwa  $m$  Mol, d.h. etwa 1,2 bis 5,0 Mol, vorzugsweise in einer Menge von etwa 2,0 bis 3,5 Mol pro Gruppe der Formel



in der R die oben genannte Bedeutung hat, verwendet.

Die Oxiranverbindung (IV) wird in ungefähr äquimolarer Menge, bezogen auf das zweibasische Säureanhydrid, verwendet.

Nach beendeter Reaktion kann die Säurezahl des Produkts auf Null gesenkt werden, jedoch kann man gegebenenfalls einen Teil der Materialien nicht umgesetzt lassen, d.h. die Reaktion wird abgebrochen, wenn die Säurezahl des Produkts auf einen Wert von nicht mehr als etwa 1 mg KOH/g, vorzugsweise nicht mehr als etwa 0,5 mg KOH/g gesenkt worden ist. Auf diese Weise wird ein Polyätherpolyesterpolyol der obigen Formel (I) mit einer Hydroxylzahl von etwa 30 bis 80 mg KOH/g erhalten.

Bisher war es unmöglich, Polyätherpolyesterpolyole aus Polyäthern, zweibasischen Carbonsäureanhydriden und Oxiranverbindungen bei Normaldruck ohne Verwendung von Polymerisationskatalysatoren wie Alkalikatalysatoren und Säurekatalysatoren herzustellen. Wenn ein Katalysator für die Herstellung von Polyätherpolyesterpolyolen verwendet wird, bleibt der Katalysator in den Polyolen und übt häufig einen nachteiligen Einfluß auf die Reaktion des Polyols mit einer Isocyanatverbindung aus. Der Katalysator muß daher vom Polyol beispielsweise durch Filtration, Destillation oder Strippen entfernt werden. Es gibt jedoch Katalysatoren wie beispielsweise Zinkoxyd, die nach üblichen Trennverfahren nicht entfernt werden können.

Wenn Polyätherpolyole der Formel (II) mit einem zweibasischen Carbonsäureanhydrid und einer Oxiranverbindung umgesetzt werden, verläuft die Reaktion sehr glatt ohne Katalysatoren wie alkalische oder saure Katalysatoren. Mit anderen Worten, gemäß der Erfindung ist es leicht möglich, von Katalysatoren freie Polyätherpolyesterpolyole herzustellen.

Die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung hergestellten Polyätherpolyesterpolyole können für die Herstellung von Polyurethanen verwendet werden, die sich zur Herstellung



von Schaumstoffen, Klebstoffen, Überzugsmassen, Anstrichmitteln, Elastomeren usw. eignen. Insbesondere können mit den Polyätherpolyesterpolyolen vorteilhaft Polyurethan-Schaumstoffe hergestellt werden, die sich ausgezeichnet zum Aufkaschieren nach dem Flammlaminierverfahren oder dielektrischen Verfahren eignen und gute physikalische und mechanische Eigenschaften haben.

Die Polyurethane können in üblicher Weise durch Umsetzung des Polyätherpolyesterpolyols gemäß der Erfindung mit einer Isocyanatverbindung hergestellt werden.

Geeignete Isocyanatverbindungen für die Herstellung der Polyurethane sind beispielsweise Hexamethyldiisocyanat, Phenylendiisocyanat (m-Isomeres, p-Isomeres usw.), Äthylen-diisocyanat, Propylen-1,2-diisocyanat, Cyclohexylen-1,2-diisocyanat, Toluylendiisocyanat (m-Isomeres, p-Isomeres, o-Isomeres),  $\omega, \omega'$ -Diisocyanatdimethylbenzol (o-, m- und p-Isomere),  $\omega, \omega'$ -Diisocyanatdimethylcyclohexan (o-, m- und p-Isomere), 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylendiisocyanat, 3,3'-Diphenyl-4,4'-biphenylen-diisocyanat, 3,3'-Dichlor-4,4'-biphenylendiisocyanat, Triphenylmethandiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, p,p'-Diphenylmethandiisocyanat, p,p'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und Trichlortoluylendiisocyanat.

Bei der Umsetzung der Polyole gemäß der Erfindung und der Isocyanatverbindung sind Katalysatoren nicht immer notwendig, weil die erfindungsgemäßen Polyätherpolyesterpolyole die gleichen Eigenschaften wie Amine haben. Es ist jedoch häufig zweckmäßig, Katalysatoren, z.B. tertiäre Amine wie N-Methylmorpholin und Triäthyldiamin, Organozinnverbindungen wie Zinn(II)-2-äthylhexoat und Zinn(II)-octyldilaurat, zu verwenden.

Zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen werden ein Treibmittel, z.B. Wasser und halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Trichlorfluormethan) und Schaumstabilisatoren (z.B.

Siliconöle) verwendet.

Vorzugsweise wird zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen zusammen mit dem erfindungsgemäßen Polyätherpolyesterpolyol ein bekanntes Polyätherpolyol verwendet. Geeignet sind beispielsweise bekannte Polyätherpolyole, die eine Hydroxylzahl von etwa 30 bis 160 mg KOH/g haben und durch Additionspolymerisation eines Initiators (z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Hexantriol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose) mit einer Oxiranverbindung (z.B. Äthylenoxyd, Propylenoxyd und Styroloxyd) hergestellt werden. Das bekannte Polyätherpolyol wird in einer Menge von etwa 1 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise etwa 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Polyol insgesamt, verwendet.

Durch Verwendung eines phosphorhaltigen Polyols mit einem erfindungsgemäßen Polyätherpolyesterpolyol und gegebenenfalls dem üblichen Polyätherpolyol bei der Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen kann die Kaschierbarkeit der erhaltenen Polyurethan-Schaumstoffe nach dem Flammlaminierverfahren und dem dielektrischen Verfahren weiter verbessert werden. Geeignet sind phosphorhaltige Polyole, die durch Additionspolymerisation von Oxiranverbindungen (z.B. Äthylenoxyd und Propylenoxyd) mit einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Phosphorverbindung (z.B. phosphorige Säure, Phosphorsäure, Phosphorsäuremonoester, Phosphonsäure, Pyrophosphorsäure, Pyrophosphorsäuremonoester, Diphosphonsäure und Diphosphonsäuremonoester) hergestellt werden. Vorteilhaft ist gewöhnlich die Verwendung von phosphorhaltigen Polyolen mit einer Hydroxylzahl von etwa 100 bis 250 mg KOH/g. Das phosphorhaltige Polyol kann in einer Menge von etwa 0,1 bis 0,5%, gerechnet als P (%) und bezogen auf den Gesamt-Polyolgehalt, verwendet werden.

In den folgenden Beispielen verstehen sich die Teile als Gewichtsteile, falls nicht anders angegeben. Gewichtsteile verhalten sich zu Raumteilen wie Gramm zu Kubikzentimeter.

#### Beispiel 1

In einen 2 l-Vierhalskolben, der mit Thermometer, Zuführungsrohr für Propylenoxyd, Rührer, Kühler und Stickstoffzuführungsrohr versehen ist, werden 1410 Teile mit Benzoguanamin initiiertes Polyoxypropylentetraol (Hydroxylzahl 56,9 mg KOH/g) und 420 Teile Phthalsäureanhydrid gegeben. Nachdem die Temperatur dieses Gemisches auf 140°C gebracht worden ist, wird Propylenoxyd mit einer Dosierpumpe zugeführt. Ein Teil des nicht umgesetzten Propylenoxyds wird außerhalb des Reaktionsgefäßes kondensiert und im Kreislauf geführt. Der Rest wird durch das System umgewälzt, um die sublimierte Phthalsäure zu entfernen. Nach einer Reaktionsdauer von 4 Stunden wird eine Säurezahl von 0 festgestellt. Die verdampfte Komponente (nicht umgesetztes Propylenoxyd) wird mit Stickstoff abgetrieben, wobei 2105 Teile eines Reaktionsprodukts zurückbleiben.

Dieses Polyätherpolyesterpolyol hat eine Hydroxylzahl von 42,8 mg KOH/g und einen  $p_H$ -Wert von 9,1.

#### Beispiel 2

447 Teile Phthalsäureanhydrid und 1380 Teile Polyoxypropylenpolyol (Hydroxylzahl 61,3 mg KOH/g), hergestellt unter Verwendung von Triäthanolamin und 4,4'-Methyldianilin in einem Hydroxyläquivalentverhältnis von 1:1 als Cointiator, werden in dem in Beispiel 1 beschriebenen Gefäß gemischt. Nachdem die Temperatur des Gemisches auf 140°C gebracht worden ist, wird Propylenoxyd auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise in das Gemisch eingeleitet. Die Reaktion wird 2 Stunden und 20 Minuten durchgeführt. Das Reaktionsgemisch hat eine Säurezahl von 0,025 mg KOH/g. Nicht umgesetztes Propylenoxyd wird mit Stickstoff abgetrieben, wo-

bei 2006 Teile eines Reaktionsprodukts erhalten werden. Das auf diese Weise erhaltene Polyätherpolyesterpolyol hat eine Hydroxylzahl von 45,0 mg KOH/g und einen  $p_H$ -Wert von 8,9.

#### Beispiel 3

1400 Teile Polyoxypropylentetraol (Hydroxylzahl 57,0 mg KOH/g), hergestellt unter Verwendung von 4,4'-Methylen dianilin als Initiator, und 420 Teile Phthalsäureanhydrid werden in dem in Beispiel 1 beschriebenen Gefäß gemischt. Die Temperatur des Gemisches wird auf 140°C erhöht, worauf Propylenoxyd zugeführt wird. Während des Verlaufs der Reaktion sinkt die Säurezahl. Nach 5 Stunden beträgt sie 0,05 mg KOH/g, worauf die Reaktion abgebrochen wird. Nach Entfernung von nicht umgesetztem Propylenoxyd werden 2037 Teile eines Reaktionsprodukts erhalten. Das auf diese Weise hergestellte Polyätherpolyesterpolyol hat eine Hydroxylzahl von 43,0 mg KOH/g.

#### Beispiel 4

470 Teile des in Beispiel 2 verwendeten Polyoxypropylenpolyols (Hydroxylzahl 61,3 mg KOH/g), 950 Teile Polyoxypropylentriol (Hydroxylzahl 56,0 mg KOH/g), hergestellt unter Verwendung von Glycerin als Initiator, und 420 Teile Phthalsäureanhydrid werden in dem in Beispiel 1 beschriebenen Gefäß gemischt. Die Temperatur des Gemisches wird auf 140°C erhöht, worauf Propylenoxyd in das Gemisch eingeführt wird. Während des Verlaufs der Reaktion sinkt die Säurezahl. Nach 4 Stunden ist sie auf Null gefallen, worauf die Reaktion abgebrochen wird. Nach Entfernung von nicht umgesetztem Propylenoxyd mit Stickstoff werden 2030 Teile eines Reaktionsprodukts erhalten. Das auf diese Weise hergestellte Polyätherpolyesterpolyol hat eine Hydroxylzahl von 40,3 mg KOH/g.

Herstellung von Polyurethan-SchaumstoffBeispiel 5

Bei Raumtemperatur werden die folgenden Verbindungen gut gemischt: 54,0 Teile Polyoxypropylentriol (Hydroxylzahl 56,0 mg KOH/g), 1,0 Teil phosphorhaltiges Polyol (hergestellt durch Additionspolymerisation von Propylenoxyd und Pyrophosphorsäuredibutylester, Hydroxylzahl 210 mg KOH/g, Viskosität 2500 cP (25°C), Wassergehalt 0,1% oder weniger, P-Gehalt 12,0%), 45 Teile des gemäß Beispiel 1 hergestellten Polyätherpolyesterpolyols, 4,0 Teile Wasser, 0,05 Teile Triäthylendiamin und 1,5 Teile Siliconöl (F-220, Hersteller Shin-etsu Chemical Industry Comp., Ltd.). Zum Gemisch werden 0,20 Teile Zinn (II)-2-äthylhexoat und 49,0 Teile Toluylendiisocyanat (Verhältnis des 2,4-Isomeren zum 2,6-Isomeren = 80:20), worauf das Gemisch etwa 7 Sekunden gerührt wird. Innerhalb von 2 Minuten entsteht ein offenzelliger Polyurethan-Schaumstoff mit einem Raumgewicht von  $24 \text{ kg/m}^3$ . Die Hafteigenschaften dieses Schaumstoffs sind in Tabelle 2 zusammen mit den Werten für weitere erfindungsgemäß hergestellte Schaumstoffe und einen Vergleichsschaumstoff genannt.

Beispiele 6 bis 8

Auf die in Beispiel 5 beschriebene Weise werden offenzellige Polyurethan-Schaumstoffe aus den in Tabelle 1 genannten Bestandteilen hergestellt. Die Schaumstoffe haben ein Raumgewicht von  $24 \text{ kg/m}^3$ . Die Hafteigenschaften der Schaumstoffe sind in Tabelle 2 genannt.

Zum Vergleich wurde ein offenzelliger Schaumstoff (a) aus den in Tabelle 1 genannten Bestandteilen hergestellt. Dieser Schaumstoff hatte ein Raumgewicht von  $24 \text{ kg/m}^3$ . Die Hafteigenschaften des Schaumstoffs sind in der folgenden Tabelle genannt.

Tabelle 1

| <u>Beispiel</u>   | <u>5</u> | <u>6</u> | <u>7</u> | <u>8</u> | <u>(a)</u> |
|---|----------|----------|----------|----------|------------|
| Polyoxypropylen-<br>triol (OH-Zahl<br>56 mg KOH/g)                | 54       | 54       | 54       | 54       | 97         |
| Polyätherpoly-<br>esterpolyol<br>(hergestellt<br>gemäß Beisp.1)   | 45       | -        | -        | -        | -          |
| Polyätherpoly-<br>esterpolyol<br>(hergestellt<br>gem. Beispiel 2) | -        | 45       | 45       | -        | -          |
| Polyätherpoly-<br>esterpolyol<br>(hergestellt<br>gem. Beisp.4)    | -        | -        | -        | 45       | -          |
| Phosphorhal-<br>tiges Polyol                                      | 1        | 1        | 1        | 1        | 1          |
| Triäthylen-<br>diamin   | 0,05     |          | 0,1      | 0,1      | 0,1        |
| Wasser  | 4        |          | 4        | 4        | 4          |
| Siliconöl<br>(F 230)  | 1,5      | 1,5      | 1,5      | 1,5      | 1,5        |
| Zinn(II)-2-<br>äthylhexoat  | 0,2      | 0,18     | 0,16     | 0,18     | 0,3        |
| TDI*  | 49       | 49       | 49       | 49       | 5,0        |

\*Toluylendiisocyanat (Verhältnis des 2,4-Isomeren zum  
2,6-Isomeren = 80:20)

Tabelle 2

| <u>Beispiel</u>  | <u>5</u> | <u>6</u> | <u>7</u> | <u>8</u> | <u>(a)</u> |
|--|----------|----------|----------|----------|------------|
| Kaschierbarkeit<br>durch Flammlami-<br>nieren (g/2 cm)           | 460      | 480      | 480      | 490      | 230        |
| Kaschierbarkeit<br>durch dielek-<br>trisches Laminieren (g/3 cm) | 210      | 210      | 210      | 230      | 130        |

Die Kaschierbarkeit durch Flammlaminieren und nach dem dielektrischen Verfahren wurden wie folgt geprüft:

1) Kaschierbarkeit beim Flammlaminierverfahren

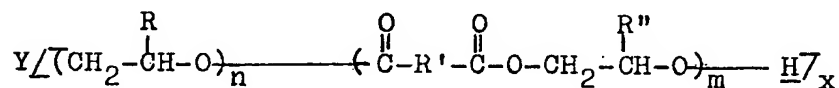
Der Polyurethan-Schaumstoff wird auf einer Heizplatte teilweise geschmolzen, indem er 5 Sekunden auf  $320^{\circ}\text{C}$  erhitzt wird. Auf den geschmolzenen Schaumstoff wird ein Nylonstoff in Leinwandbindung gelegt und 15 Sekunden mit  $3\text{ kg/cm}^2$  angedrückt. Das so hergestellte Material wird nach 24 Stunden auf Haftfestigkeit mit einer "Instron"-Zugprüfmaschine geprüft (Geschwindigkeit der Einspannklemmen 10,16 cm/Minute).

2) Haftfestigkeit nach dielektrischer Kaschierung

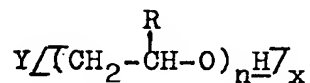
Polyurethan-Schaumstoff wird auf ein Kunstleder aus Polyvinylchlorid unter Druck für 3 Sekunden mit Hilfe einer dielektrischen Laminiermaschine kaschiert (Leistung 2 kW,  $f = 40,18\text{ MHz}$ , Elektrodengröße 3 mm x 5 mm, Hersteller Fuji Denikoki Co., Ltd.). Das so hergestellte Laminat wird nach 1 Stunde mit der Instron-Zugprüfmaschine auf seine Haftfestigkeit geprüft (Geschwindigkeit der Einspannklemmen 5,08 cm/Minute).

P a t e n t a n s p r ü c h e

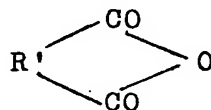
- (1) Verfahren zur Herstellung von Polyätherpolyesterpolyolen der allgemeinen Formel



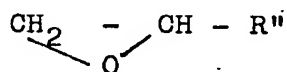
worin n für eine Zahl von 5 bis 30, m für eine Zahl von 1,2 bis 5,0, Y für einen Rest, der durch Entfernung aktiver Wasserstoffatome aus Ammoniak oder einer Amino-Verbindung gebildet worden ist, x für die Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Ammoniak oder in der Amino-Verbindung, R und R'' für Wasserstoffatome oder gegebenenfalls substituierte Alkylreste oder Arylreste stehen und R' ein Rest ist, der durch Entfernung von zwei COCH-Gruppen aus einer zweibasischen Carbonsäure gebildet worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyätherpolyol der allgemeinen Formel



in der die einzelnen Glieder die oben genannten Bedeutungen haben, ein zweibasisches Carbonsäureanhydrid der allgemeinen Formel




worin R' die oben genannte Bedeutung hat, und eine Oxiran-Verbindung der allgemeinen Formel



in der R'' die oben genannte Bedeutung hat, miteinander umgesetzt.



- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß m einen Wert von 2 bis 3,5 hat.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Y ein durch Entfernung von aktiven Wasserstoffatomen aus Ammoniak oder einer Aminoverbindung mit 2 bis 8 aktiven Wasserstoffatomen erhaltener Rest ist.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R und R" für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest stehen.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R' für  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$  oder  steht.